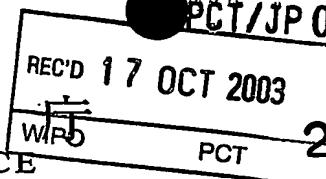


PCT/JP 03/12226

日本国特許  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年 9月 25日

出願番号 Application Number: 特願2002-279416

[ST. 10/C]: [JP2002-279416]

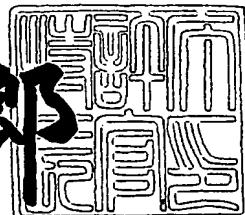
出願人 Applicant(s): 旭電化工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 10日

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



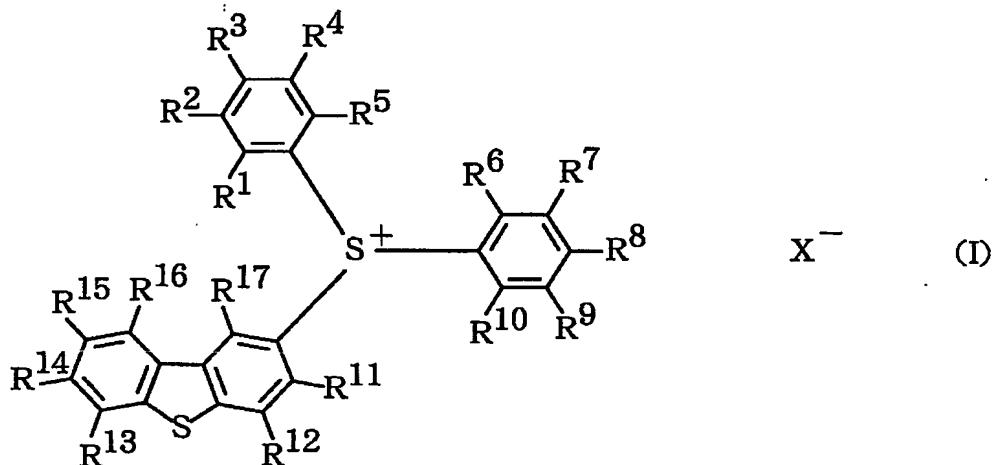
【書類名】 特許願  
【整理番号】 ADP0106  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08J 3/28  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電化工業株式会社内  
【氏名】 中屋敷 哲千  
【特許出願人】  
【識別番号】 000000387  
【氏名又は名称】 旭電化工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100096714  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 本多 一郎  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 026516  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9400509  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規な芳香族スルホニウム塩化合物、これからなる光酸発生剤  
およびこれを含む光重合性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれる基であって、同一でも異なってもよいが、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>の全てが同時に水素原子であることはない。R<sup>6</sup>～R<sup>10</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれる基であって、同一でも異なってもよいが、R<sup>6</sup>～R<sup>10</sup>の全てが同時に水素原子であることはない。R<sup>11</sup>～R<sup>17</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれる基であって、同一でも異なってもよい。Xは1価のアニオンになりうる原子団である)で表されることを特徴とする芳香族スルホニウム塩化合物。

【請求項2】 化合物のX-で表されるアニオン部がSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>、p-トルエンスルフォネート、カンファースルフォネート、ノナフロロブタンスルフォネート、ヘキサデカフロロオクタンスルフォネート及びテトラアリールボレートからなる群から選ばれるいずれかの基である請求項1に記載の芳香族スルホニウム塩化合物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の芳香族スルホニウム化合物からなることを特徴とする光酸発生剤。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の光酸発生剤からなる光重合開始剤（1）と、1種または2種以上のカチオン重合性有機物質（2）とを含むことを特徴とする光重合性組成物。

【請求項 5】 前記 1 種または 2 種以上のカチオン重合性有機物質（2）のうち少なくとも 1 種が、1 分子中に 1 個以上のエポキシ基を有する有機化合物である請求項 4 に記載の光重合性組成物。

【請求項 6】 必須の構成成分として、更にラジカル重合性有機物質（3）と、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤（4）とを含有する請求項 4 又は 5 に記載の光重合性組成物。

【請求項 7】 前記カチオン重合性有機物質（2）のうち 30 重量%以上が分子中にシクロヘキセンオキシド構造を有する化合物である請求項 4 ~ 6 のうちいずれか一項に記載の光重合性組成物。

【請求項 8】 前記ラジカル重合性有機物質（3）のうち 50 重量%以上が分子中に（メタ）アクリル基を有する化合物である請求項 6 又は 7 に記載の光重合性組成物。

【請求項 9】 請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の光重合性組成物からなる、紫外線硬化性インキ。

【請求項 10】 請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の光重合性組成物からなる、食品包装材用紫外線硬化性インキ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な芳香族スルホニウム化合物、これからなる光酸発生剤およびこの光酸発生剤を含む光重合性組成物に関する。特に、食品包装材用紫外線硬化性インキとして有用な光重合性組成物に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

光重合性組成物は溶剤を使用せずに用いることができることから、作業環境・地球環境に対する負荷の極めて少ない材料として、塗料、コーティング、インキ、造形材料等に好ましく用いられているが、光重合性組成物の硬化には光重合開始剤が必須である。この光重合開始剤にはラジカル系光重合開始剤とカチオン系光重合開始剤がある。

#### 【0003】

ラジカル重合開始剤は、硬化速度が速いという特長があるものの、空気中の酸素による硬化阻害を受ける、硬化収縮が起こる、等の欠点があり、このためカチオン系の光重合開始剤が多く用いられている。

#### 【0004】

カチオン系の光重合開始剤としては、当初、アリールジアゾニウム塩が用いられていたが、気泡の発生や熱安定性が低いことなどから用途が限られるものであった。このため、特許文献1などに記載されているようなスルホニウム塩が広く用いられるようになったが、非特許文献1に記載されているように、近年、スルホニウム塩タイプの光重合開始剤から微量ではあるがベンゼンが発生することから、特に食品包装材用に用いられる紫外線硬化インキには、ベンゼンを発生しないヨードニウム塩が光重合開始剤に用いられるようになった。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開2001-288205

##### 【非特許文献1】

MATERIAL STAGE Vol. 2 No. 2 2002

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、このようなヨードニウム塩は熱安定性が悪く、夏場では非常に保存可能期間が短いといった欠点を有していた。また硬化性（感度）も良くないものであった。

#### 【0007】

そこで本発明の目的は、食品包装材用のインキにも用いることができ、広範な

用途に使用することができるとともに熱安定性及び硬化性（感度）がよい、光重合性組成物、そのための光重合開始剤として有用な光酸発生剤、そのための新規な芳香族スルホニウム塩化合物を提供することにある。

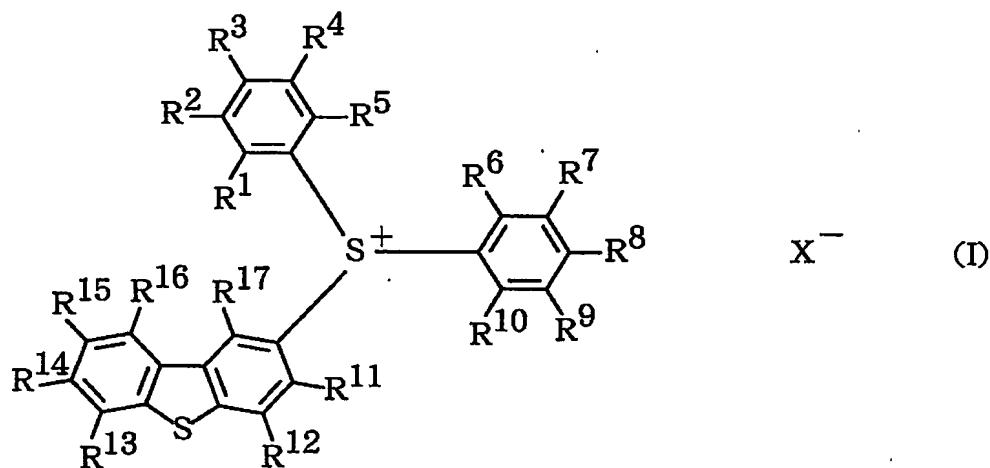
### 【0008】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者は前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記一般式（I）で表される新規な芳香族スルホニウム塩化合物を合成するにいたり、またこの化合物は熱安定性が良好であり、これを含有する光重合重合性組成物は迅速に硬化し良質な硬化物物性を与え、またベンゼンを発生しないことを見出し、本発明を完成するに至った。

### 【0009】

すなわち、本発明は、下記一般式（I）



（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれる基であって、同一でも異なってもよいが、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>の全てが同時に水素原子であることはない。R<sup>6</sup>～R<sup>10</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれる基であって、同一でも異なってもよいが、R<sup>6</sup>～R<sup>10</sup>の全てが同時に水素原子であることはない。R<sup>11</sup>～R<sup>17</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれる基であって、同一でも異なってもよい。Xは1価のアニオンになりうる原子団である）で表されることを特徴とする芳香族スル

ホニウム塩化合物である。

#### 【0010】

また本発明は、X<sup>-</sup>で表されるアニオン部がSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>、p-トルエンスルフォネート、カンファースルフォネート、ノナフロロブタジスルフォネート、ヘキサデカフロロオクタンスルフォネート及びテトラアリールボレートからなる群から選ばれるいずれかの基である、前記の芳香族スルホニウム塩化合物である。

#### 【0011】

また本発明は、前記芳香族スルホニウム化合物からなることを特徴とする光酸発生剤である。

#### 【0012】

また本発明は、前記光酸発生剤からなる光重合開始剤（1）と、1種または2種以上のカチオン重合性有機物質（2）とを含むことを特徴とする光重合性組成物である。

#### 【0013】

また本発明は、前記1種または2種以上のカチオン重合性有機物質（2）のうち少なくとも1種が、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する有機化合物である前記の光重合性組成物である。

#### 【0014】

また本発明は、必須の構成成分として、更にラジカル重合性有機物質（3）とエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤（4）とを含有する前記の光重合性組成物である。

#### 【0015】

また本発明は、前記カチオン重合性有機物質（2）のうち30重量%以上が分子中にシクロヘキセンオキシド構造を有する化合物である前記の光重合性組成物である。

#### 【0016】

また本発明は、前記ラジカル重合性有機物質（3）のうち50重量%以上が分

子中に（メタ）アクリル基を有する化合物である前記の光重合性組成物である。

### 【0017】

また本発明は、前記の光重合性組成物からなる、紫外線硬化性インキである。

また本発明は、前記の光重合性組成物からなる、食品包装材用紫外線硬化性インキである。

### 【0018】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的に説明する。前記一般式（I）で表される化合物において、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は、水素原子、ハロゲン原子（好ましくはF又はC1）、水酸基、アルキル基（好ましくは炭素原子数1～4の直鎖または分岐鎖のアルキル基）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～6のアルコキシ基）からなる群から選ばれる基である。なかでも好ましいのは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、より好ましくは、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>の炭素原子数の合計が1～8である。これらの基は、全てが同時に水素原子とならなければ、その組み合わせは任意であり、同一でも異なっていてもよい。

### 【0019】

R<sup>6</sup>～R<sup>10</sup>は、水素原子、ハロゲン原子（好ましくはF又はC1）、水酸基、アルキル基（好ましくは炭素原子数1～4の直鎖または分岐鎖のアルキル基）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～6のアルコキシ基）からなる群から選ばれる基である。なかでも好ましいのは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、より好ましくは、R<sup>6</sup>～R<sup>10</sup>の炭素原子数の合計が1～8である。これらの基は、全てが同時に水素原子とならなければ、その組み合わせは任意であり、同一でも異なっていてもよい。

### 【0020】

R<sup>11</sup>～R<sup>17</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基からなる群から選ばれる基であって、同一でも異なってもよい。

### 【0021】

Xは1価のアニオンになりうる原子団である。これらの中でもX-としては、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、

$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{FSO}_3^-$ 、 $\text{F}_2\text{PO}_2^-$ 、p-トルエンスルフォネート、カンファー  
スルフォネート、ノナフロロブタンスルフォネート、アダマンタンカルボキシレ  
ート、ヘキサデカフロロオクタンスルフォネート、テトラアリールボレート等が  
合成上特に好ましい。

#### 【0022】

テトラアリールボレートの具体例としては、例えば、テトラフェニルボレート  
、及びこれのフェニル基上の少なくとも1つの水素原子がアルキル基、ハロゲン  
原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシル基、フェニ  
ル基、アルコキシカルボニル基で置換された化合物等を挙げることができ、好ま  
しいものとしてはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス  
(4-フルオロフェニル)ボレート、テトラフェニルボレート等を挙げることが  
できる。

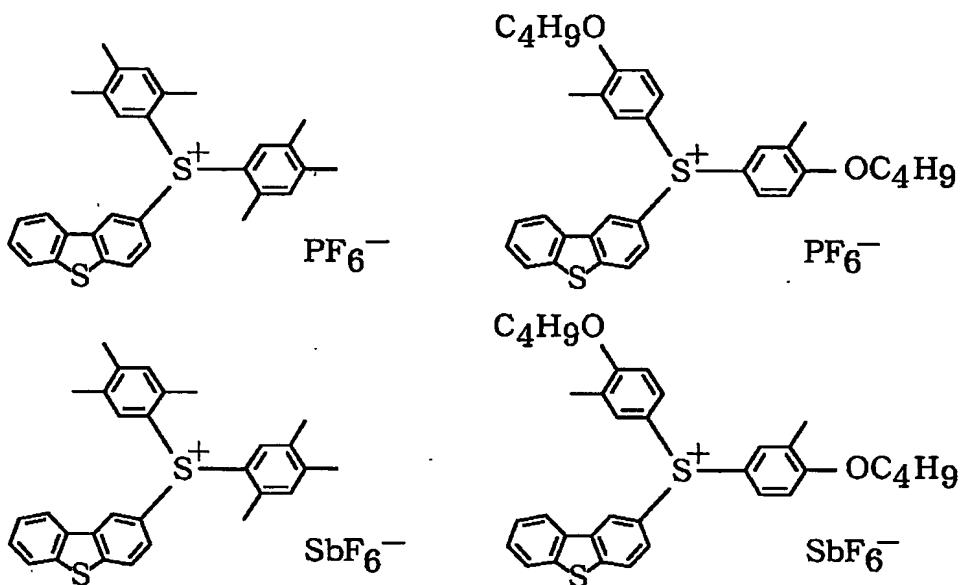
#### 【0023】

前記の化合物は、例えば、硫酸中でジベンゾチオフェン類と置換されたジフェ  
ニルスルホキシドの脱水縮合によってスルホニウム塩を調製し、その後塩交換す  
ることによって得られる。

#### 【0024】

前記本発明の芳香族スルホニウム塩化合物の好ましい具体例の一例を示すと、  
以下のとおりである。

## 【0025】



## 【0026】

本発明の光酸発生剤は、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などの活性エネルギー線の照射により酸を放出する特性を有し、カチオン重合性有機物質に作用して重合を開始することができる。従って、本発明の光酸発生剤は、カチオン性光重合開始剤として有用である。

## 【0027】

本発明の光酸発生剤は、食品包装材用インキに従来用いられているヨードニウム塩と同様に、光照射によって分解し酸を発生してもベンゼンを遊離することができなく、更に、このようなヨードニウム塩と比較して熱安定性、硬化性（感度）に優れている。

## 【0028】

本発明の光重合性組成物の成分であるカチオン重合性有機物質（2）とは、光照射により活性化したカチオン性重合開始剤により高分子化または、架橋反応を起こす化合物をいう。

## 【0029】

例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルトエステル化合物、ビニル

化合物などであり、これらの1種または2種以上使用することができる。中でも入手するのが容易であり、取り扱いに便利なエポキシ化合物が適している。該エポキシ化合物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物などが適している。

### 【0030】

前記脂環族エポキシ樹脂の具体例としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテルまたはシクロヘキセンやシクロペニン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドやシクロペニンオキサイド含有化合物が挙げられる。例えば、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシー-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシー-1-メチルヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシー-3-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシー-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシー-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシー-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-1-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシー-6-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペニタジエンジエポキサイド、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

### 【0031】

前記脂環族エポキシ樹脂として好適に使用できる市販品としてはUVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200(以上、ユニオンカーバイド社製)、セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド20

85、セロキサイド2000、セロキサイド3000、サイクロマーA200、サイクロマーM100、サイクロマーM101、エポリードGT-301、エポリードGT-302、エポリード401、エポリード403、ETHB、エポリードHD300（以上、ダイセル化学工業（株）製）、KRM-2110、KRM-2199（以上、旭電化工業（株）製）などを挙げることができる。

#### 【0032】

前記脂環族エポキシ樹脂の中でも、シクロヘキセンオキシド構造を有するエポキシ樹脂は硬化性（硬化速度）の点で好ましい。

#### 【0033】

前記芳香族エポキシ樹脂の具体例としては、少なくとも1個の芳香族環を有する多価フェノールまたは、そのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、またはこれらに更にアルキレンオキサイドを付加した化合物のグリシジルエーテルやエポキシノボラック樹脂などが挙げられる。

#### 【0034】

また前記脂肪族エポキシ樹脂の具体例としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートのビニル重合により合成したホモポリマー、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとその他のビニルモノマーとのビニル重合により合成したコポリマー等が挙げられる。代表的な化合物として、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、またプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジル

エーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、また、これらにアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

### 【0035】

前記芳香族及び脂肪族エポキシ樹脂として好適に使用できる市販品としては、エピコート801、エピコート828（以上、油化シェルエポキシ社製）、PY-306、0163、DY-022（以上、チバガイギー社製）、KRM-2720、EP-4100、EP-4000、EP-4080、EP-4900、ED-505、ED-506（以上、旭電化工業（株）製）、エポライトM-1230、エポライトEH DG-L、エポライト40E、エポライト100E、エポライト200E、エポライト400E、エポライト70P、エポライト200P、エポライト400P、エポライト1500NP、エポライト1600、エポライト80MF、エポライト100MF、エポライト4000、エポライト3002、エポライトFR-1500（以上、共栄社化学（株）製）、サントートST0000、YD-716、YH-300、PG-202、PG-207、YD-172、YDPN638（以上、東都化成（株）製）などを挙げることができる。

### 【0036】

前記オキセタン化合物の具体例としては、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-（メタ）アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチルベンゼン、4-フルオロー[1-（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル]ベンゼン、4-メトキシー[1-（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル]ベンゼン、[1-（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、イソボル

ニルオキシエチル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、イソボルニル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、2-エチルヘキシル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、エチルジエチレングリコール（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンタジエン（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、テトラヒドロフルフリル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、テトラブロモフェニル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、2-テトラブロモフェノキシエチル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリブロモフェニル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、2-トリブロモフェノキシエチル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、2-ヒドロキシエチル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、2-ヒドロキシプロピル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ブトキシエチル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ペンタクロロフェニル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ペンタブロモフェニル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ポルニル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、3, 7-ビス（3-オキセタニル）-5-オキサノナン、3, 3'-(1, 3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1, 4-ビス(3-エチル-3-オキセ

タニルメトキシ) ブタン、1, 6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテルなどを例示することができ、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。これら、オキセタン化合物は特に可撓性を必要とする場合に使用すると効果的であり好ましい。

### 【0037】

本発明で用いることができるカチオン重合性有機物質(2)のエポキシ化合物以外の具体例としては、前記オキセタン化合物、テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフランなどのオキソラン化合物、トリオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 6-トリオキサンシクロオクタンなどの環状アセタール化合物、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどの環状ラクトン化合物、エチレンスルフィド、チオエピクロルヒドリンなどのチイラン化合物、1, 3-プロピンスルフィド、3, 3-ジメチルチエタンなどのチエタン化合物、テトラヒドロチオフェン誘導体などの環状チオエーテル化合物、エチレングリコール

ジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、プロピレングリコールのプロペニルエーテルなどのビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンの反応によって得られるスピロオルトエステル化合物、スチレン、ビニルシクロヘキセン、イソブチレン、ポリブタジエンなどのエチレン性不飽和化合物および前記誘導体などが挙げられる。

#### 【0038】

なお本発明においては、カチオン重合性有機物質（2）として、上述した化合物のうち1種または2種以上を配合して使用することができる。

#### 【0039】

本発明の光酸発生剤を光重合開始剤として使用する場合の量は、通常用いられている範囲で制限なく使用できるが、カチオン重合性有機物質100重量部に対して0.05～10重量部の割合で用いることが好ましい。但し、カチオン重合性有機物質の性質、光の照射強度、硬化に要する時間、硬化物の物性、コストなどの要因により、配合量を上述の範囲より増減させて用いることも可能である。

#### 【0040】

本発明の光重合性組成物には必要に応じてアクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などラジカル重合性の光重合組成物を混合して用いることもできる。

#### 【0041】

本発明の光重合性組成物には必要に応じて、あるいは所望により、アントラゼン誘導体、ピレン誘導体などの光増感剤、熱感応カチオン重合開始剤、充填剤、希釈剤、溶剤、顔料、可撓性付与剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、安定剤、難燃剤、酸化防止剤などの添加剤を加えることができる。

#### 【0042】

本発明の光重合性組成物は広範囲の応用分野に有用であり、例えば、平版、凸版用印刷板の作成、プリント基板やIC、LSI作成のためのフォトレジスト、レリーフ像や画像複製等の画像形成、コーティング、光硬化性のインキ、塗料、接着剤などに用いることができる。

**【0043】**

本発明に使用するラジカル重合性有機物質（3）とは、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤の存在下、エネルギー線照射により高分子化または架橋反応するラジカル重合性有機物質で、好ましくは1分子中に少なくとも1個以上の不飽和二重結合を有する化合物である。

**【0044】**

かかる化合物としては、例えば、アクリレート化合物、メタクリレート化合物、アリルウレタン化合物、不飽和ポリエステル化合物、スチレン系化合物等が挙げられる。

**【0045】**

かかるラジカル重合性有機物質の中でも（メタ）アクリル基を有する化合物は、合成、入手が容易であり、取り扱いが容易であり好ましい。例えば、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、アルコール類の（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

**【0046】**

ここで、エポキシ（メタ）アクリレートとは、例えば、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などと、（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるアクリレートである。これらのエポキシ（メタ）アクリレートのうち、特に好ましいものは、芳香族エポキシ樹脂の（メタ）アクリレートであり、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルを、（メタ）アクリル酸と反応させて得られる（メタ）アクリレートである。例えば、ビスフェノールA、またはそのアルキレンオキサイド付加体をエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテルを、（メタ）アクリル酸と反応させて得られる（メタ）アクリレート、エポキシノボラック樹脂と（メタ）アクリル酸を反応して得られる（メタ）アクリレート等が挙げられる。

**【0047】**

ウレタン（メタ）アクリレートとして好ましいものは、1種または2種以上の

水酸基含有ポリエステルや水酸基含有ポリエーテルに水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる（メタ）アクリレートや、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる（メタ）アクリレート等である。

#### 【0048】

ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の脂肪族多価アルコールと、1種または2種以上の多塩基酸との反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、例えば1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸などが挙げられる。

#### 【0049】

水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが挙げられる。

#### 【0050】

水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールと（メタ）アクリル酸のエステル化反応によって得られる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。

#### 【0051】

かかる水酸基含有（メタ）アクリル酸のうち、脂肪族二価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルは特に好ましく、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレー

トが挙げられる。

### 【0052】

イソシアネート類としては、分子中に1個以上のイソシアネート基を持つ化合物が好ましく、トリレンジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの2価のイソシアネート化合物が特に好ましい。

### 【0053】

ポリエステル（メタ）アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエステルと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるポリエステル（メタ）アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエ斯特ルとして好ましいものは、1種または2種以上の脂肪族多価アルコールと、1種または2種以上の1塩基酸、多塩基酸、及びフェノール類とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエ斯特ルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。1塩基酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、ブチルカルボン酸、安息香酸等が挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸等が挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、p-ノニルフェノール、ビスフェノールA等が挙げられる。ポリエーテル（メタ）アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエーテルと、メタ（アクリル）酸とを反応させて得られるポリエーテル（メタ）アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられる。

### 【0054】

アルコール類の（メタ）アクリル酸エ斯特ルとして好ましいものは、分子に少なくとも1個の水酸基を持つ芳香族または脂肪族アルコール、及びそのアルキレンオキサイド付加体と（メタ）アクリル酸とを反応させて得られる（メタ）ア

クリレートであり、例えば、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0055】

これらの（メタ）アクリレートのうち、多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート類が特に好ましい。

#### 【0056】

これらラジカル重合性有機物質の市販品としては、単官能の例として、アロニックスM-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD TC-110S、R-564、R-128H（以上、日本化薬（株）製）、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F（以上、大阪有機化学工業（株）製）などを挙げることができる。

#### 【0057】

また、多官能の例として、SA1002（以上、三菱化学（株）製）、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビ

スコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコート700、ビスコート540、ビスコート3000、ビスコート3700（以上、大阪有機化学工業（株）製）、カヤラッドR-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、DPHA、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-2I、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-011、R-300、R-205（以上、日本化薬（株）製）、アロニックスM-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400（以上、東亜合成（株）製）、ライトアクリレートBP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A（以上、共栄社化学（株）製）、ニューフロンティアBPE-4、TEICA、BR-42M、GX-8345（以上、第一工業製薬（株）製）、ASF-400（以上、新日鉄化学（株）製）、リポキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060（以上、昭和高分子（株）製）、NKエステルA-BPE-4（以上、新中村化学工業（株）製）などを挙げができる。

#### 【0058】

これらのラジカル重合性有機物質は1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて、配合して使用することができる。

#### 【0059】

ラジカル重合性有機物質のうち50重量%以上が、分子中に（メタ）アクリル基を有する化合物であることが好ましい。

#### 【0060】

本発明におけるラジカル重合性有機物質の配合は、カチオン重合性有機物質100重量部に対して200重量部以下であることが好ましく、10～100重量部であることが特に好ましい。

## 【0061】

本発明に使用するエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤(4)は、エネルギー線照射を受けることによってラジカル重合を開始させることが可能となる化合物であればよく、例えば、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、チオキサントン系化合物などのケトン系化合物を好ましいものとして例示することができる。

## 【0062】

アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ターシャリブチルジクロロアセトフェノン、p-ターシャリブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等が挙げられる。

## 【0063】

ベンジル系化合物としては、ベンジル、アニシル等が挙げられる。

## 【0064】

ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

## 【0065】

チオキサントン系化合物としては、チオキサントン、2-メチルチオキサント

ン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

#### 【0066】

その他のエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosフェインオキサイド、ビス(シクロペンタジエニル)ービス[2, 6-ジフルオロー-3-(ピル-1-イル)]チタニウムなどが挙げられる。

#### 【0067】

これらのエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤は1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

#### 【0068】

以上のようなエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤(4)は、ラジカル重合性有機物質(3)に対して化学量論的必要量を使用すればよいが、好ましくはラジカル重合性有機物質(3)に対して0.05~1.0重量%、さらに好ましくは0.1~1.0重量%配合するのがよい。この範囲を上回ると十分な強度を有する硬化物が得られず、下回ると樹脂が十分硬化しない場合がある。

#### 【0069】

これらエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤(4)とラジカル重合性有機物質(3)とを配合した本発明の光重合性組成物は、これらを配合しない場合に比べて、硬化速度が更に上昇し好ましいものとなる。

#### 【0070】

また、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて熱感応性カチオン重合開始剤、無機フィラー、有機フィラー、顔料、染料などの着色剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤等の各種樹脂添加物等を添加することができる。前記熱感応性カチオン重合開始剤としては、例えば、特開昭57-49613号、特開昭58-37004号公報記載の脂肪族オニウム塩類が挙げられる。

#### 【0071】

本発明の芳香族スルホニウム塩化合物からなる光酸発生剤、これからなる光重

合開始剤を活性化させるための光としては、特に限定されず、従来光重合に使用されている光を使用することができ、赤外線、可視光、紫外線等を使用することができ、特に紫外線が好ましい。紫外線の発生手段としては汎用されている水銀ランプを使用することができるが、紫外線レーザーを使用することもできる。

### 【0072】

#### 【実施例】

以下に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【実施例1】

1リットルの三ツ口フラスコに95%硫酸を300g仕込み、攪拌しながらビースー(2,4,5-トリメチル)スルホキシド57.3g(0.2モル)を仕込んだ。ビースー(2,4,5-トリメチル)スルホキシドが完全に溶解するのを確認した後、ジベンゾチオフェン36.7g(0.2モル)を5回に分けて添加した。添加と同時に反応液は暗褐色となった。そのまま室温で24時間攪拌を続けた。

### 【0073】

次いで、3リットルのビーカーに氷水500gとメタノール500gを混合しておき、ここに反応液を投入し、さらにトルエン300gを加えた。下相を取り出し、40%の水酸化ナトリウム水溶液で中和した後に、1,2-ジクロロエタン1500gを加え攪拌した。ここにKPF<sub>6</sub>66gを添加し、2時間攪拌した。

### 【0074】

ジクロロエタン相を水1000gで2回洗浄後、減圧濃縮すると茶褐色の固体が得られた。これを酢酸エチル300gで再結晶精製し、減圧乾燥して白色粉末である生成物(1)60.0gを得た。

### 【0075】

生成物(1)の分析結果は以下の通りであった。

(元素分析)

計算値	分析値
C 60.2%	60.1%

H	4. 9 %	5. 0 %
S	10. 7 %	10. 4 %
P	5. 2 %	5. 2 %

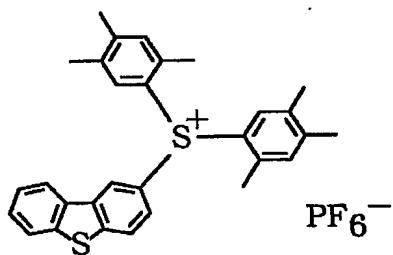
## 【0076】

(1H-NMR, DMSO-d<sub>6</sub>)

ピーク強度	ケミカルシフト
S, 3H-CH <sub>3</sub>	2. 50
S, 3H-CH <sub>3</sub>	2. 47
S, 3H-CH <sub>3</sub>	2. 43
m, 11H-Arom	6. 97~9. 05

## 【0077】

以上の結果及び赤外線吸収スペクトルの結果から、生成物（1）は以下の構造の化合物であると同定された。



収率は50%、純度（液体クロマトグラフィーによる）は99.0%であった。

## 【0078】

## 〔実施例2〕

実施例1で使用したビス-(2,4,5-トリメチル)スルホキシド57.3gを、ビス-(3-メチル-4-ブロモキシ)スルホキシド74.8g(0.2モル)に換えた他は実施例1と同様にして生成物(2)66.1gを得た。

## 【0079】

生成物(2)の分析結果は以下の通りであった。

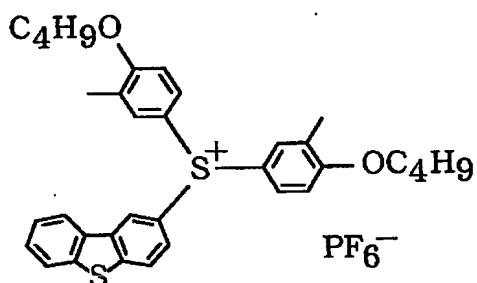
## (元素分析)

	計算値	分析値
C	63.6%	64.0%

H	4. 7 %	4. 5 %
S	4. 9 %	4. 9 %
P	4. 7 %	4. 8 %

## 【0080】

以上の結果及び $^1\text{H-NMR}$ 、赤外線吸収スペクトルの結果から、生成物（2）は以下の構造の化合物であると同定された。



収率は50%、純度（液体クロマトグラフィーによる）は98.5%であった。

## 【0081】

## 〔実施例3〕

実施例1で使用したKPF<sub>6</sub> 6.6 gを、KSbF<sub>6</sub> 98.7 gに換えた他は実施例1と同様にして生成物（3） 67.1 gを得た。

## 【0082】

生成物（3）の分析結果は以下の通りであった。

## (元素分析)

	計算値	分析値
C	55.5 %	54.9 %
H	4.7 %	4.6 %
S	4.8 %	5.0 %
Sb	18.1 %	18.7 %

## 【0083】

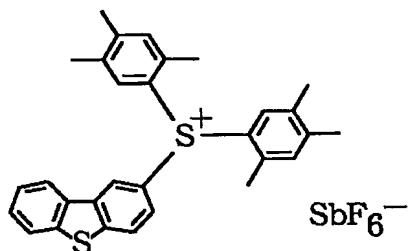
( $^1\text{H-NMR}$ , DMSO-d<sub>6</sub>)

ピーク強度	ケミカルシフト
S, 3H-CH <sub>3</sub>	2.50

S, 3 H—CH<sub>3</sub> 2. 47  
 S, 3 H—CH<sub>3</sub> 2. 43  
 m, 11 H—A r o m 6. 95~9. 10

## 【0084】

以上の結果及び赤外線吸収スペクトルの結果から、生成物（3）は以下の構造の化合物であると同定された。



収率は 50 %、純度（液体クロマトグラフィーによる）は 98. 8 % であった。

## 【0085】

## 〔実施例4〕

実施例2で使用した KPF<sub>6</sub> 6.6 g を、 KSBF<sub>6</sub> 98.7 g に換えた他は実施例2と同様にして生成物（4）75.9 gを得た。

## 【0086】

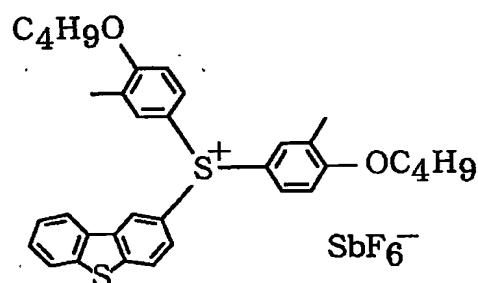
生成物（4）の分析結果は以下の通りであった。

## (元素分析)

	計算値	分析値
C	55.4%	56.2%
H	5.2%	5.0%
S	4.2%	4.3%
Sb	16.0%	16.3%

## 【0087】

以上の結果及び<sup>1</sup>H-NMR、赤外線吸収スペクトルの結果から、生成物（4）は以下の構造の化合物であると同定された。



収率は 50%、純度（液体クロマトグラフィーによる）は 97.5% であった。

### 【0088】

#### 〔実施例 5～8、比較例 1〕

実施例 1～4 で得られた芳香族スルホニウム塩である光酸発生剤を含有する光重合開始剤を使用して、下記の表 1 に示す組成の光重合性組成物を調製した。

### 【0089】

【表 1】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1
エポキシ樹脂 (a)	80	80	80	80	80
エポキシ樹脂 (b)	20	20	20	20	20
BYK307 (c)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
生成物 (1)	4.0	—	—	—	—
生成物 (2)	—	4.0	—	—	—
生成物 (3)	—	—	4.0	—	—
生成物 (4)	—	—	—	4.0	—
ヨードニウム塩 (d)	—	—	—	—	4.0

(a) : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

(b) : 1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル

(c) : ピックケミー社製レベリング剤

(d) : (4-イソブチルフェニル)-トリルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート

**【0090】**

得られた各光重合性組成物について、ベンゼン発生量、硬化性、熱安定性を以下のようにして調べた。結果を下記の表2に示す。

**【0091】**

## (ベンゼン発生量)

各光重合性組成物を、アルミニウム基板に  $15.4 \text{ g/m}^2$  の割合で塗布し、水銀ランプにより  $400 \text{ mJ/cm}^2$  の紫外線を照射して硬化させた。硬化塗膜  $0.5 \text{ g}$  をセル内に封入し、 $50 \text{ ml}$  のエタノールで抽出を行い、ガスクロマトグラフィーにてエタノール中のベンゼン含量を測定した。尚、ベンゼンを検出できなかったときはNDとして表示した。

**【0092】**

## (硬化性：MEKラブテスト)

各光重合性組成物を、アルミコート紙上にNo. 3のバーコーターで塗布し、これにベルトコンベア付きの光照射装置を使用して  $80 \text{ W/cm}$  の高圧水銀灯の光を照射した。

**【0093】**

ランプからベルトコンベアまでの距離は  $10 \text{ cm}$ 、ベルトコンベアのラインスピードは  $5 \text{ cm}/\text{分}$  とした。硬化後24時間室温に放置した後、MEK（メチルエチルケトン）を付けた綿棒で塗膜をこすり、塗膜が除去されるまでの回数（1往復を1回とカウント）を測定した。

**【0094】**

## (熱安定性)

各光重合性組成物を  $40^\circ\text{C}$  の恒温槽内に放置し、一定期間毎に粘度（Pa・s）を測定した。

**【0095】**

【表2】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
ベンゼン発生量	ND	ND	ND	ND	ND
硬化性	200回以上	200回以上	200回以上	200回以上	10回
熱安定性	初期	235	240	233	241
	1日後	233	245	238	240
	15日後	240	248	242	246
	30日後	240	245	251	253
					810

## 【0096】

## 〔実施例9〕

実施例5の光重合性組成物を用いて、以下の組成で紫外線硬化性インキを製造した。この紫外線硬化性インキはベンゼンを発生させないので食品包装材に好ましく用いることができた。

インキ組成

光重合性組成物： 100 重量部

フタロシアニンブルー： 20 重量部

メチルエチルケトン： 100 重量部

アントラセン： 1 重量部

## 【0097】

## 〔実施例10～13、比較例2〕

実施例1～4で得られた芳香族スルホニウム塩である光酸発生剤を含有する光重合開始剤を使用して、下記の表3に示す組成の光重合性組成物を調製した。

## 【0098】

【表3】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例2
エポキシ樹脂 (a)	80	80	80	80	80
エポキシ樹脂 (b)	20	20	20	20	20
BYK307 (c)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
生成物 (1)	4.0	—	—	—	—
生成物 (2)	—	4.0	—	—	—
生成物 (3)	—	—	4.0	—	—
生成物 (4)	—	—	—	4.0	—
ヨードニウム塩 (d)	—	—	—	—	4.0
ラジカル重合性有機物質 (e)	20	20	20	20	20
ラジカル重合開始剤 (f)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

(e) : ビスフェノールAジグリシジルエーテルメタクリレート

(f) : ジエトキシアセトフェノン

## 【0099】

得られた各光重合性組成物について、実施例5等と同様に試験した。結果を下記の表4に示す。

## 【0100】

【表4】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例2
ベンゼン発生量	ND	ND	ND	ND	ND
硬化性	200回以上	200回以上	200回以上	200回以上	50回
熱安定性	初期	500	504	502	510
	1日後	514	517	511	520
	15日後	528	533	528	535
	30日後	553	554	551	2395

## 【0101】

## 〔実施例14〕

実施例10の光重合性組成物を用いて、以下の組成で紫外線硬化性インキを製造した。この紫外線硬化性インキはベンゼンを発生させないので食品包装材に好ましく用いることができた。

インキ組成

光重合性組成物： 100 重量部

フタロシアニンブルー： 20 重量部

メチルエチルケトン： 100 重量部

アントラセン： 1 重量部

## 【0102】

## 【発明の効果】

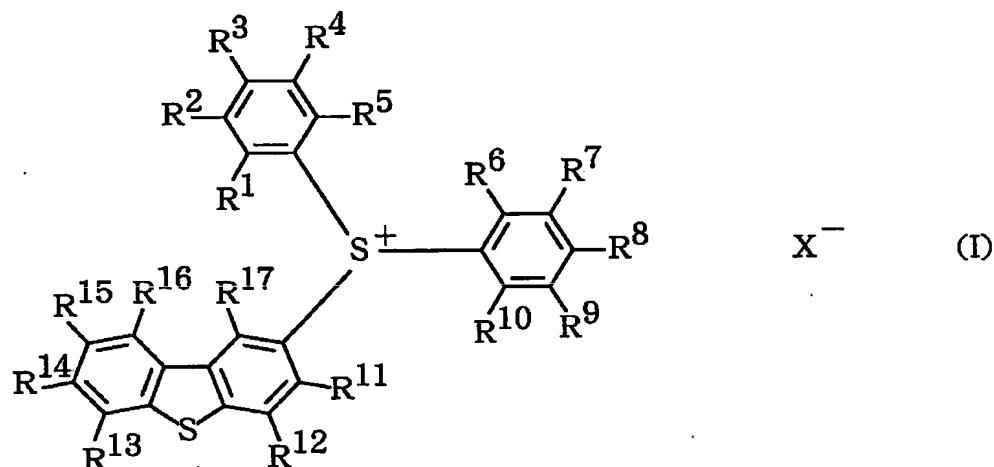
本発明によれば、食品包装材用のインキにも用いることができ、広範な用途に使用することができるとともに熱安定性及び硬化性（感度）がよい、光重合性組成物、そのための光重合開始剤として有用な光酸発生剤、そのための新規な芳香族スルホニウム塩化合物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 食品包装材用のインキ等の広範な用途に使用することができ、熱安定性及び硬化性（感度）がよい光重合性組成物、そのための光重合開始剤として有用な光酸発生剤、そのための新規な芳香族スルホニウム塩化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式（I）



（R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれる基であって、同一でも異なってもよいが、その全てが同時に水素原子であることはない。R<sub>6</sub>～R<sub>10</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれる基であって、同一でも異なってもよいが、その全てが同時に水素原子であることはない。R<sub>11</sub>～R<sub>17</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれる基であって、同一でも異なってもよい。Xは1価のアニオンになりうる原子団である）で表される。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-279416
受付番号	50201433350
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 9月26日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成14年 9月25日

次頁無

特願2002-279416

出願人履歴情報

識別番号 [000000387]

1. 変更年月日 1990年 8月15日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号  
氏名 旭電化工業株式会社